

氏名・（本籍）	わた なべ くに ひろ 渡 邊 邦 洋
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 第 6 1 0 号
学位授与年月日	昭和 5 4 年 1 1 月 2 8 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
最終学歴	昭和 4 5 年 3 月 新潟大学大学院工学研究科 (修士課程)応用化学専攻修了
学位論文題目	チオオキシンを用いる金属元素の溶媒抽出 — 吸光及びけい光定量法の研究
論文審査委員	(主査) 教 授 鈴 木 信 男      教 授 塩 川 孝 信 教 授 武 居 文 彦

## 論 文 目 次

- 1 章 序 論
- 2 章 抽出吸光定量法の基礎的条件
- 3 章 抽出けい光定量法の基礎的条件
- 4 章 逆抽出分離法に関する検討
- 5 章 実際試料の分析法
- 6 章 総 括

# 論文内容要旨

## 1 章

チオオキシシン(8-Quinolinethiol)はチオール基を有するオキシシン類似化合物であり、多数の元素の分析に利用できるオキシシンの万能性とチオール基の特異性を合わせ持った試薬として知られている。このチオオキシシンは安定な硫化物を生成する金属と反応し、水に不溶性のキレートを生ずる。生成したキレートは有機溶媒に抽出され、アルミニウムの妨害を受けず吸光分析に利用される。また亜鉛、カドミウム、ガリウム、インジウムとのキレートは紫外線励起により黄緑色のけい光を発生し、けい光分析に利用される。この他にキレート生成条件を選定することにより多くの金属を分離定量できるなどの利点を有している。しかし個々の金属元素に対する分析条件の検討は未だ十分とは言えず、その長所が十分に生かされてはいない。その理由としてチオオキシシンが選択性に優れているとは言え共存元素の影響が大きく、妨害元素の分離、マスキングに問題がある。そこでチオオキシシンの分離試薬としての長所を十分に活用することを目的とし、チオオキシシンによる金属の定量法を詳細に検討した。また吸光法及びけい光法により実際試料の分析に適用するための諸条件について研究した。

## 2 章

吸光法における定量条件を検討し、ニッケル、コバルト、カドミウム、鉛、水銀、ビスマス、アンチモン、金、銀の定量法を確立した。

ニッケル以外の生成キレートは黄色を呈し、いずれも400nm付近が測定波長として最適であるが、ニッケルキレートは赤紫色を示し540 nmを測定波長とする。しかしオルトフェナントロリン(O-Phen)を含む三元錯体とした場合ニッケルキレートの特異的吸収は失われ、他の多くのキレートと同様に黄色を示し、435 nmに極大を示す。また水銀(II)、銀は可視部の吸収が少なく、特に水銀は375 nmに極大吸収を示す。

定量に最適な試薬量は定量範囲、錯体組成、生成定数などにより異なる。多くの場合大過剰の試薬の使用は影響ないが400 nm以下を測定波長とする時は空白値の影響が大きくなり、試薬空白対照で測定しなければならない。各金属元素について0.2%チオオキシシン溶液0.5~2.0 mlが適当である。また溶液のpHの影響を調べ吸光度が最大一定値を示すpH範囲はニッケル(pH3-12)、コバルト(pH4-10)、鉛(pH4.5-12)、ビスマス(pH3-13)、アンチモン(pH7-10)、カドミウム(pH4-12)、水銀(pH0.5-14)、金(pH9-11)、銀(pH4-13)であった。この最大吸光度を示す範囲は多くの金属について最大抽出率を示す範囲と一致するが金及びアンチモンは異なり、最大抽出率を示す範囲は更に広くなる。これはpHによって異種錯体が生成するため

である。またこの抽出 pH 範囲は抽出溶媒によって異なり、スペクトルも異なってくる。例えば金キレートはクロロホルムには抽出不完全であるがメチルイソブチルケトン (MIBK) 等の極性溶媒には抽出される。またニッケルの極大吸収波長はクロロホルム (540 nm) と MIBK (550 nm) では異なる。

カドミウムキレートは有機溶媒に対する溶解度が低く、トルエンには全く抽出されず、クロロホルムにも定量的には抽出されない。しかし O-Phen を使用し、三元錯体により広い濃度範囲で抽出される様になり吸光定量が可能となることを見出した。

### 3 章

亜鉛、カドミウム、ガリウム、インジウムのけい光定量法を検討し、その定量条件を明らかにした。抽出溶媒として従来使用されていたベンゼン、クロロホルムとともに MIBK も十分に耐えることを示した。但しカドミウムキレートに対して MIBK はクロロホルムに比べけい光強度を著しく減少させ使用できない。

使用されるチオオキシシン量は過剰の添加でけい光強度を減少させるため、いずれの元素も 0.2% 溶液 0.2 ml を使用する。抽出 pH 範囲は亜鉛、カドミウムでは 3 - 14 の広い範囲で定量的に抽出されるがガリウムは pH 3.3 で最大のけい光強度を示す。インジウムは従来 pH 1.6 で抽出され、正確な pH 調整が要求されたが酢酸イオンを含む三元錯体を生成させ、クロロホルムあるいは MIBK で抽出することにより、それぞれ pH 2 - 4, pH 1.8 - 2.2 の範囲で抽出されるようになり、更にこの三元錯体は従来のキレートに比べ 2 倍のけい光強度を持つことが明らかとなった。三元錯体生成の際、酢酸濃度は 3.4 M (水酢酸 10 ml / 50 ml) が最適である。けい光はいずれのキレートも黄緑色を示し、極大波長は 505 nm - 520 nm にあり、水銀ランプ励起 (365 nm) により、定量範囲は溶媒としてクロロホルムを使用した場合、亜鉛 (0.5 - 15  $\mu$ g)、カドミウム (0.5 - 15  $\mu$ g)、インジウム (0.5 - 25  $\mu$ g) であり、MIBK を使用した場合インジウム (0.5 - 32  $\mu$ g)、亜鉛 (0.5 - 30  $\mu$ g)、ガリウム (1 - 30  $\mu$ g) である。

### 4 章

チオオキシシンは選択性に優れているとは言え多くの元素と反応し、吸光及びけい光法で定量する際に共存元素による影響が大きく、妨害元素のマスキングまたは除去法がしばしば問題となる。そこでマスキング法を検討し、適当なマスキング剤の見あたらない妨害イオンに対しては逆抽出分離法を検討した。一部のチオオキシシンキレートは生成後、高濃度の酸溶液に安定となる置換不活性錯体の生成が知られている。またこの現象を利用してコバルトとニッケルの分離が行なわれている。しかしこの従来の方法は適用濃度範囲が狭く、完全分離が困難である。そこでこの分離法を改善する目的で O-Phen を含む三元錯体の逆抽出法を検討した。その結果この三元錯体はコバルトとニ

ッケルの分離法として優れ、さらにコバルトと鉄をはじめ他の多くの金属との分離も可能であることが明らかになった。また逆抽出液として EDTA 溶液を使用することにより、酸による逆抽出では分離が不十分であった亜鉛と鉛の分離法を確立し、逆抽出示差定量の諸条件を明らかにした。同様な方法でビスマスとコバルト、ニッケル、銅、鉄その他の金属から分離することを試み良好な結果を得た。

ビスマスとアンチモンは逆抽出法によらず抽出 pH を変化させることにより、それぞれ分離定量され、カドミウムは抽出 pH を 14 とすることによりビスマス、鉛等の影響を減少させけい光定量できることを示した。

## 5 章

本章ではチオオキシンの長所を生かし、前述したマスクングや逆抽出示差法を利用した実際試料の分析例を示す。

亜鉛の定量はけい光法により飲料水中の亜鉛に適用され、マスクング剤と逆抽出分離を併用することにより精度よく、迅速に定量できる。

この適用濃度範囲は ppb オーダーまで可能であり、優れた分析法と言える。またポルトランドセメント中の亜鉛定量も鉄のマスクング剤に O-Phen を使用することにより、従来の原子吸光法やポーラログラフィー同様に迅速にけい光定量できることを示した。

ガリウムはアルミニウム地金中のガリウムが定量され、従来のけい光定量法に遜色ないことを示した。またカドミウムはビスマス合金中のカドミウムが定量され良好な結果を得ている。

ニッケル、コバルトの吸光定量法は鉄鋼試料に適用した。マトリックスの鉄を MIBK 抽出により除去した後、クロム鋼、ニッケルクロム鋼、ステンレス鋼中のニッケルの定量を試み、また高速度鋼中のコバルトを逆抽出分離法により分離し、定量した結果いずれも精度よく定量できた。

亜鉛地金中の鉛が定量され良好な結果を得た。カドミウムの妨害を避けるため抽出溶媒にトルエンを使用した。マトリックスの亜鉛はチオシアン酸を含む希塩酸溶液から MIBK で抽出除去された。

## 6 章

以上の検討結果より Ni(II), Co(II), Pb(II), Cd(II), Bi(III), Sb(III), Au(III), Ag(I), Hg(II) の抽出吸光定量法が確立され、さらに Zn(II), Cd(II), Ga(III), In(III) のけい光定量法が明らかにされた。各金属の定量範囲における精度は変動係数 10% 以内であり、銀 60  $\mu$ g, その他の金属 30  $\mu$ g に対する吸光定量時の変動係数は Ni (1.1%), Co (1.3%), Pb (1.4%), Bi (1.4%), Sb (0.34%), Cd (1.0%), Hg (1.1%), Au (1.1%), Ag (1.0%) である。いくつかの金属について標準試料の分析を試み、その定量値と比べた結果の誤差は Co (1~5%), Ni (1~5.5%), Pb (1~3%) であった。けい光定量における変動係数は 12  $\mu$ g のインジウム

に対して3%, 6 $\mu$ gのガリウムに対して3%, 6 $\mu$ gの亜鉛に対して2.5%, 7 $\mu$ gのガドミウムに対して2.5%である。アルミニウム地金標準試料中のガリウム(0.019%)についての定量誤差は5%であった。亜鉛の定量においても従来法と分析結果は良く一致し、正確さも十分優れている。

このように多数の金属がイオン交換樹脂等による予備分離を行わず、チオオキシシにより定量され、実際試料に適用されたことはチオオキシシの分離試薬としての有効性が明らかにされた結果である。

本研究によりチオオキシシは吸光及びけい光定量試薬として他の試薬に見られない利点を有する多元素分析用試薬であることが明らかになった。

## 論文審査の結果の要旨

渡邊邦洋提出の論文は溶媒抽出法を併用する多くの金属元素の吸光およびけい光定量法の諸条件を明らかにした興味ある研究で全6章より成っている。

第1章序論においてはチオオキシシンによる定量の現状と本研究の目的を述べた。第2章では吸光法における定量条件を検討し、ニッケル、コバルト、カドミウム、鉛、水銀、ビスマス、アンチモン、金および銀の定量法を確立した。すなわち最適な試薬量、pH範囲、抽出率や若干の溶媒について検討した。

第3章では亜鉛、カドミウム、ガリウム、インジウムなどのけい光定量法を検討し、その定量条件を明らかにした。溶媒についてはカドミウムの場合をのぞいてメチルイソブチルケトンも十分使用できることを示した。またインジウムなどは酢酸イオンを含む三元錯体として抽出することにより抽出条件が著しく改善され、しかも単純なキレートに比べて約2倍のけい光強度を示すなどの興味ある知見を得ている。第4章においてはチオオキシシンの選択性をさらに向上させるため、マスクング法を検討し、なお不十分な場合には逆抽出分離法を検討した。たとえばコバルトとニッケルの分離においては単純なキレートではなくフェナントロリンを含む三元錯体の逆抽出法を用いると両者を効率よく分離できるし、コバルトと鉄をはじめ他の多くの金属との分離も可能となることを明らかにした。同様にビスマスをコバルト、ニッケル、銅、鉄、その他から分離することを試み、良好な結果を得た。

第5章においてはチオオキシシンの長所を生かし、これまで検討したマスクング法や逆抽出差法を併用した定量法により実際試料の分析例を示した。例として既述のけい光法により飲料水中やボルトランドセメント中の亜鉛が高精度かつ迅速に定量できた。この適用濃度範囲はppbオーダーまで可能であり、優れた分析法であることを示した。またアルミニウム地金中のガリウムやビスマス合金中のカドミウムのすぐれた定量法であることを示した。ついで第6章においてはこれらの定量法における相対変動係数を各元素について示し、また公定値との比較により正確さもすぐれていることを示した。

以上要約したように渡邊邦洋の論文は、多くの金属元素に対し、溶媒抽出法を併用する吸光およびけい光定量法を開発するため新しい着想と多くの実験を行ない、初期の目的どおりいくつかのすぐれた定量法を確立し、しかもこれを実試料に適用することにより本法の価値を高めた。

これらの成果は分析化学の分野に貢献するところ大であり、渡邊邦洋が自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって渡邊邦洋提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。